

**NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY U
SAME**

Patent number: JP2001068094
Publication date: 2001-03-16
Inventor: SONODA TSUKASA; FUJIEDA TAKUYA; KANO MASAHIRO; SAKAI TETSUO
Applicant: HYOGO PREFECTURE;; AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
Classification:
- International: H01M4/02; H01M4/38; H01M10/40
- european:
Application number: JP19990238147 19990825
Priority number(s):

Abstract of JP2001068094

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain production of lithium dendrite during charging and discharging and thereby to improve the safe battery by forming the film, having a specific thickness on the surface of a collector of the negative electrode of the battery by an electroplating method.

SOLUTION: A thin film having a film thickness of 10-300 μm , is formed on the surface of a collector of this negative electrode for a lithium secondary battery by an electroplating method. When the crystal particle diameter of the thin film is set to 1 μm or smaller, lithium ion transport and action for restraining the production of lithium dendrite is promoted. A fluorine-containing lithium salt is preferably used as a solute in the electrolytic solution. Since fluorine-containing ions have a high degree of electrical negativity and easy to ionize, the charge-discharge characteristic of the battery is improved and the charge-discharge capacity thereof can be improved. It is recommended that one or more substances be selected from among a group comprising lithium hexafluorophosphate, lithium tetrafluoroborate and lithium trifluoromethanesulfonate are used as the fluorine-containing lithium salt.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-68094
(P2001-68094A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 0 3
4/38		4/38	Z 5 H 0 1 4
10/40		10/40	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-238147

(22) 出願日 平成11年8月25日 (1999.8.25)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月5日
社団法人表面技術協会発行の「第99回講演大会講演要旨
集」に発表

(71) 出願人 592216384

兵庫県

兵庫県神戸市中央区下山手通5丁目10番1
号

(74) 上記1名の代理人 100065868

弁理士 角田 嘉宏

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100065868

弁理士 角田 嘉宏 (外1名)

(72) 発明者 園田 司

兵庫県三田市藍本2628-2

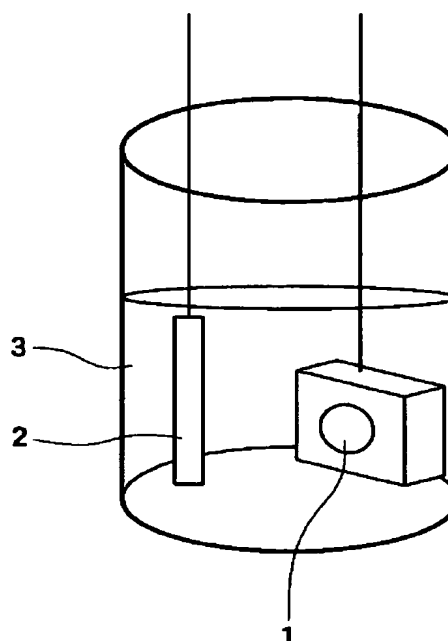
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及びこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電流密度及びエネルギー密度が高く、充放電
サイクル特性に優れ、かつ、製造が比較的容易なリチウ
ム二次電池用負極及びこれを用いたリチウム二次電池の
提供を目的とするものである。

【解決手段】 リチウム二次電池の負極1として、集電
体と、その表面に電気メッキ法により積層された10 μ
m以上300 μ m以下の膜厚のスズ皮膜とを有するもの
である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体と、この集電体の表面に電気メッキ法により積層された $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の膜厚のスズ皮膜とを有するリチウム二次電池用負極。

【請求項2】 上記スズ皮膜の結晶粒子径が、 $1\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のリチウム二次電池用負極が用いられているリチウム二次電池。

【請求項4】 電解液の溶質として、フッ素含有リチウム塩が用いられている請求項3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 上記フッ素含有リチウム塩として、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウムからなる群より選択された1又は2以上のものが用いられている請求項4に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 電解液の溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート及びγ-ブチロラクトンからなる群より選択された1又は2以上のものが用いられている請求項3から請求項5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液を用いるリチウム二次電池用負極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ノートパソコン、携帯電話などの携帯電子機器の普及に伴い、これらの機器をより軽量化し、かつ、長時間の使用を可能とするため、電源として使用される二次電池の小型化及び高エネルギー密度化が要求されている。二次電池としては、従来、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池などが主流であったが、上記小型化及び高エネルギー密度化の要請から、リチウム二次電池の使用が増大する傾向にある。

【0003】 かかるリチウム二次電池は、現在、正極としてコバルト酸リチウムが、負極としてカーボン電極が、電解液としてプロピレンカーボネートなどの有機溶媒にリチウムイオンを溶解させた非水電解液が一般的に使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記リチウム二次電池の負極にカーボン電極を使用すると、充電時にリチウムイオンがカーボン層間に取り込まれるため、充放電反応において、電極の体積変化は、見かけ上少ない特徴を有する。しかし、カーボン電極では、使用可能な電流密度が低く、また、容量密度も理論値が 372mAh/g と低く、さらに、製造工程が複雑で、歩留まりが低いため、製造コストが増大する短所を有する。

【0005】 一方、容量密度が最も大きいのは金属リチウムであり、金属リチウムの容量密度は理論値が 3860mAh/g と高く、カーボン電極の10倍以上の充放電容量を有する。しかし、金属リチウムをリチウム二次電池の負極として使用した場合、充放電反応の繰返しに伴って、リチウムデンドライトが成長し、電極間の短絡やセパレーターの破壊などが発生する。その結果、リチウム二次電池の充放電サイクル効率が急激に低下し、かつ、電池の安全性も低下するという不都合がある。

【0006】 本発明はこれらの不都合に鑑みてなされたものであり、電流密度及びエネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れ、かつ、製造が比較的容易なリチウム二次電池用負極及びこれを用いたリチウム二次電池の提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するためになされたリチウム二次電池用負極に係る発明は、集電体と、この集電体の表面に電気メッキ法により積層された $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の膜厚のスズ皮膜とを有するものである（請求項1）。この手段のリチウム二次電池用負極を用いたリチウム二次電池（請求項3）によれば、集電体表面に積層されたスズ皮膜がリチウムを吸蔵できることから、金属リチウムと比較して、充放電容量は若干低下するが、充放電時におけるリチウムデンドライトの発生を抑制し、電池の安全性を向上させることが可能である。

【0008】 上記スズ皮膜の膜厚としては $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましい。上記膜厚が $10\mu\text{m}$ より薄いと、リチウムを吸蔵する作用が小さく、逆に、上記膜厚が $300\mu\text{m}$ を超えると、負極利用率（スズ皮膜のうち負極として機能する部分の割合を意味する）が低下することからである。

【0009】 また、集電体表面へのスズ皮膜の積層方法としては、電気メッキ法が好適である。電気メッキ法によれば、スズ皮膜と集電体との密着性がよく、大きな面積の積層が容易かつ安価になる。

【0010】 上記スズ皮膜の結晶粒子径を $1\mu\text{m}$ 以下にすると（請求項2）、上述のようなリチウムを吸蔵し、充放電時におけるリチウムデンドライトの発生を抑制する作用を促進させることができる。これは、スズ皮膜の結晶粒子径が上記範囲を超えると、クラックが発生し易くなり、その結果、電気的な接触が断たれたり、集電体からの脱落が生じ易くなることからである。

【0011】 上記リチウム二次電池における電解液の溶質として、フッ素含有リチウム塩を用いるとよい（請求項4）。この手段によれば、フッ素含有イオンが電氣的陰性度が高く、イオン化しやすいことから、充放電サイクル特性に優れ、充放電容量を向上させることができる。かかるフッ素含有リチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム及

びトリフルオロメタンスルホン酸リチウムからなる群より選択された1又は2以上のものを用いるとよい(請求項5)。

【0012】また上記リチウム二次電池における電解液の溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート及びアブチロラクトンからなる群より選択された1又は2以上のものを用いるとよい(請求項6)。この手段によれば、上述のフッ素含有リチウム塩、つまりヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウムの溶媒として好適であり、これらを安定して解離させることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、適宜図面を参照しつつ本発明の実施の形態を詳説する。当該リチウム二次電池は、正極、負極及び電解液を主要構成要素とする。

【0014】当該リチウム二次電池の正極としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどが用いられる。

【0015】当該リチウム二次電池の負極は、銅板等からなる集電体と、この集電体の表面に積層されたスズ皮膜とを有するものである。スズ皮膜はリチウムを吸蔵できるため、リチウム二次電池用の負極として使用でき、かつ、金属リチウムを負極として使用した場合のように充放電時にリチウムデンドライトが生成してしまう不都合を防止できる。

【0016】かかる集電体の表面へのスズ皮膜の積層方法としては、電気メッキ法が好適である。電気メッキ法によれば、スズ皮膜の密着性がよく、スズ皮膜表面の平滑度が向上でき、さらに大きな面積の積層が容易かつ安価になる。また、リチウムの吸蔵性を考慮すると、上記スズ皮膜の膜厚は10 μ m以上300 μ m以下が好まし

正極



負極



【0021】なお、上記化学式の式①、式②、式③はそれぞれ正極としてコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムを用いた場合の正極における充放電反応を示す。当該リチウム二次電池は、450mAh/g以上の充放電容量が得られ、実用化されているカーボン負極のリチウム二次電池の充放電容量より大き

い。さらに、上記スズ皮膜の結晶粒子径は、皮膜の平滑性、安定性、強度等を考慮すると、1 μ m以下が好ましく、0.001 μ m以上0.8 μ m以下が特に好ましい。

【0017】当該リチウム二次電池の電解液はリチウムイオンを含有する必要があることから、その溶質としてはフッ素含有リチウム塩が好適である。かかるフッ素含有リチウム塩としては、具体的には、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウムからなる群より選択された1又は2以上のものを用いることができる。上記フッ素含有イオンは、電気的陰性度が高くイオン化しやすいことから、充放電サイクル特性に優れ、充放電容量を向上させることができる。

【0018】また上記電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート及びアブチロラクトンからなる群より選択された1又は2以上のものを用いることができ、特にプロピレンカーボネート単体、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの混合物、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物又はアブチロラクトン単体が好適である。なお、上記混合物の各組成の混合比は10%以上90%以下の範囲で任意に調整することができる。

【0019】上述の構造のリチウム二次電池によれば、下記化学式に示す充放電反応により二次電池として機能する。

【0020】

【化1】

くなる。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳述するが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるべきものではないことはもちろんである。

【0023】(実験1)

【実施例1】図1に示すように、銅板表面に約1 μ m厚のスズ皮膜を電気メッキ法により形成した負極1と、金属リチウムからなる正極2と、電解液3とを装備した実施例1の実験用リチウム二次電池を得た。この電解液3は、プロピレンカーボネートの溶媒に1 Mのトリフルオロメタンスルホン酸リチウムの溶質を溶解させたものである。当該電気メッキ法は、硫酸第一スズ；0.2 M、グルコン酸ナトリウム；0.6 M、p-アニスアルデヒド；0.1 g/L、ポリエチレングリコール（平均分子量7500）；1 g/L、ホルマリン；0.6 mL/Lからなる浴組成とし、浴のpHが6、浴温が35℃、電流密度が20 mA/cm²の条件下で行った。

【0024】〔特性の評価〕上記実施例1のリチウム二次電池を用い、充放電条件を変えて充放電試験を行い、充放電サイクル数に対する充放電容量を調べ、その結果を図2のグラフに示した。かかる充放電条件として、1サイクルが充電（1 mA/cm²、10分）、休止（10分）、放電（1 mA/cm²、カットオフ電圧+1 V vs. Li⁺/Li）、休止（10分）の場合、また1サイクルが充電（0.5 mA/cm²、30分）、休止（10分）、放電（0.5 mA/cm²、カットオフ電圧+1 V vs. Li⁺/Li）、休止（10分）の場合、及び1サイクルが充電（0.5 mA/cm²、40分）、休止（10分）、放電（0.5 mA/cm²、カットオフ電圧+1 V vs. Li⁺/Li）、休止（10分）の場合の3条件で試験した。

【0025】図2のグラフに示すように、上記各条件ともに、サイクル数が増加しても充放電容量が低下せず一定に保たれた。また、図2のグラフ中の実線は、負極としてカーボン電極を用いた場合の理論的充放電容量であり、かかるカーボン電極の充放電容量を上回ることも可能である。なお、上述のように負極を評価するための正極として、リチウム酸化物ではなく、大面積の金属リチウムを用いたのは、正極の劣化の影響を受けず、負極単体のみの性能を厳密に評価することができることからである。

【0026】（実験2）

【実施例2】電解液の溶質として1 Mテトラフルオロホウ酸リチウムを用いた他は実施例1と同様にして実施例2のリチウム二次電池を得た。

【0027】〔実施例3〕電解液の溶質として1 M過塩素酸リチウムを用いた他は実施例1と同様にして実施例3のリチウム二次電池を得た。

【0028】〔比較例1〕負極として銅板を用い、電解液の溶質として1 Mヘキサフルオロリン酸リチウムを用いた他は実施例1と同様にして比較例1のリチウム二次電池を得た。

【0029】〔比較例2〕負極として銅板を用いた他は実施例1と同様にして比較例2のリチウム二次電池を得た。

【0030】〔特性の評価〕上記実施例1、実施例2、実施例3、比較例1及び比較例2のリチウム二次電池を用いて充放電試験を行い、充放電サイクル数に対するサイクル効率を求め、その結果を図3に示した。かかる充放電試験の充放電条件は、実施例1、実施例2及び実施例3については充電（1 mA/cm²、10分）、休止（10分）、放電（1 mA/cm²、カットオフ電圧+1 V vs. Li⁺/Li）、休止（10分）を1サイクルとし、比較例1及び比較例2については充電（0.5 mA/cm²、10分）、休止（10分）、放電（0.5 mA/cm²、カットオフ電圧+1 V vs. Li⁺/Li）、休止（10分）を1サイクルとした。ここで「サイクル効率」とは、充電時間を放電時間で割ることにより求めた。

【0031】図3のグラフに示すように、負極として単なる銅板を用いた比較例1及び比較例2のリチウム二次電池は、サイクル数の増加に伴いサイクル効率が低下した。一方、負極としてスズ皮膜を電気メッキしたものをを用いた実施例1、実施例2及び実施例3のリチウム二次電池は、サイクル数が増加してもサイクル効率が低下しなかった。なお、実施例3のリチウム二次電池は、サイクル効率はよいが、溶質として使用した過塩素酸リチウムが爆発性を有することから、電池としての使用には慎重を要する。

【0032】（実験3）

【実施例4】電解液の溶媒としてア-ブチロラクトンを用いた他は実施例1と同様にして実施例4のリチウム二次電池を得た。

【0033】〔実施例5〕電解液の溶質として1 Mヘキサフルオロリン酸リチウムを用い、溶媒としてア-ブチロラクトンを用いた他は実施例1と同様にして実施例5のリチウム二次電池を得た。

【0034】〔実施例6〕電解液の溶質として1 Mテトラフルオロホウ酸リチウムを用い、溶媒としてア-ブチロラクトンを用いた他は実施例1と同様にして実施例6のリチウム二次電池を得た。

【0035】〔実施例7〕電解液の溶質として1 M過塩素酸リチウムを用い、溶媒としてア-ブチロラクトンを用いた他は実施例1と同様にして実施例7のリチウム二次電池を得た。

【0036】〔特性の評価〕上記実施例4、実施例5、実施例6及び実施例7のリチウム二次電池を用いて充放電試験を行い、充放電サイクル数に対するサイクル効率を求め、その結果を図4に示した。かかる充放電試験の充放電条件は、充電（1 mA/cm²、10分）、休止（10分）、放電（1 mA/cm²、カットオフ電圧+1 V vs. Li⁺/Li）、休止（10分）を1サイクルとした。

【0037】図4のグラフに示すように、電解液の溶媒としてア-ブチロラクトンを用い、溶質としてヘキサフ

ルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを用いた場合、良好な充放電サイクル特性を示す。なお、実施例7のリチウム二次電池も充放電サイクル特性はよいが、上述のように爆発性を有するため慎重に使用する必要がある。

【0038】(実験4)

〔実施例8〕電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(混合比は50:50)を用いた他は実施例1と同様にして実施例8のリチウム二次電池を得た。

【0039】〔実施例9〕電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物(混合比は50:50)を用いた他は実施例1と同様にして実施例9のリチウム二次電池を得た。

【0040】〔実施例10〕電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(混合比は50:25:25)を用いた他は実施例1と同様にして実施例10のリチウム二次電池を得た。

【0041】〔実施例11〕電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートとテトラヒドロフランとの混合物(混合比は50:50)を用いた他は実施例1と同様にして実施例11のリチウム二次電池を得た。

【0042】〔特性の評価〕上記実施例8、実施例9、実施例10及び実施例11のリチウム二次電池を用いて充放電試験を行い、充放電サイクル数に対するサイクル効率を求め、その結果を図5に示した。かかる充放電試験の充放電条件は、充電($1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、10分)、休止(10分)、放電($1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、カットオフ電圧 $+1\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$)、休止(10分)を1サイクルとした。

【0043】図5のグラフに示すように、電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、プロピレンカーボネートとジメチルカーボ

ネートとの混合物及びプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物を用いた実施例8、実施例9及び実施例10のリチウム二次電池の場合、良好な充放電サイクル特性を示した。一方、電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートとテトラヒドロフランとの混合物を用いた実施例11のリチウム二次電池の場合は、上記実施例8等のリチウム二次電池と比較して充放電サイクル特性が若干低下した。

【0044】以上に示した各実験において、負極の性能を評価するために正極に金属リチウムを用いたが、正極としてリチウム酸化物を用いることも可能であり、金属リチウムの代わりにリチウム酸化物を用いると、従来よりも長寿命のリチウム二次電池を得ることができる。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のリチウム二次電池用負極及びこれを用いたリチウム二次電池によれば、電流密度及びエネルギー密度を向上させることができ、充放電サイクル特性も優れたものにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係るリチウム二次電池を示す概略構成図である。

【図2】実験1の充放電試験の実験結果である、サイクル数と充放電容量との関係を示すグラフである。

【図3】実験2の充放電試験の実験結果である、サイクル数とサイクル効率との関係を示すグラフである。

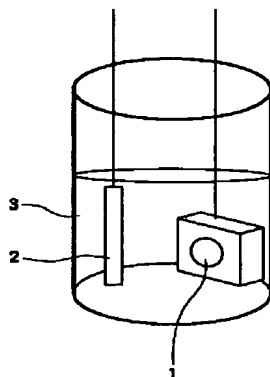
【図4】実験3の充放電試験の実験結果である、サイクル数とサイクル効率との関係を示すグラフである。

【図5】実験4の充放電試験の実験結果である、サイクル数とサイクル効率との関係を示すグラフである。

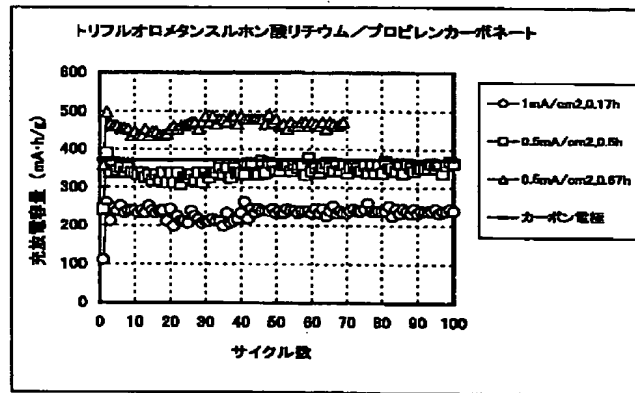
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 電解液

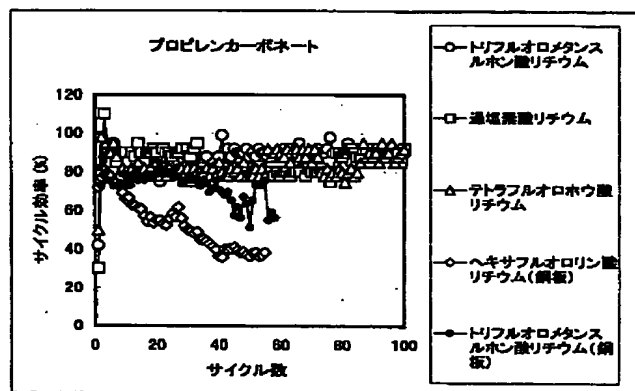
【図1】



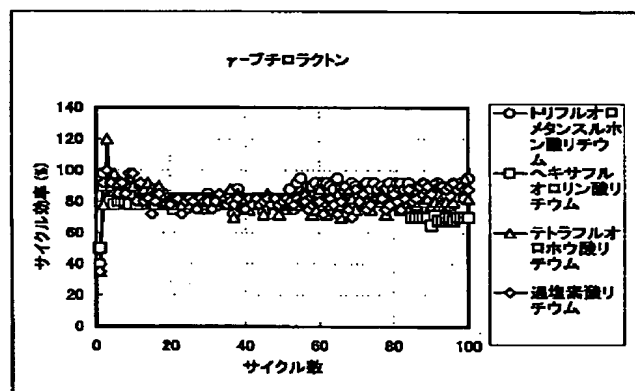
【図2】



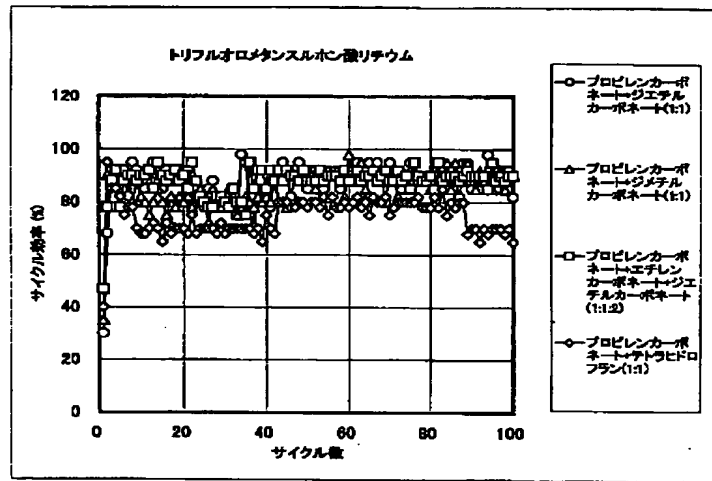
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 藤枝 卓也
大阪府池田市五月丘3丁目4-13 大工研
宿舎1号棟114号
(72)発明者 鹿野 昌弘
東京都北区王子6丁目6-1-218

(72)発明者 境 哲男
大阪府池田市緑丘1丁目3-2 ラボール
池田緑丘209号
Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 BB02 BB05
BB14 BC05 BC06 BD02
5H014 AA04 BB08 CC01 EE05 HH06
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AK11
AL11 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ12 CJ24 DJ07 HJ04 HJ05